

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

---

5/9/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000657491

WPI Acc No: 1969-60311Z/196800

Borate and fluoride-free glass compsns. - for textile fibres

Patent Assignee: OWENS-CORNING FIBERGLASS CORP (OWEN )

Number of Countries: 004 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 713224	A					196800 B
FR 1589410	A					197031
GB 1209244	A	19701021				197041
CA 868413	A					197116

Priority Applications (No Type Date): US 68703569 A 19680207; US 67628523 A  
19670405

Title Terms: BORATE; FLUORIDE; FREE; GLASS; COMPOSITION; TEXTILE; FIBRE

Derwent Class: F01; L01

International Patent Class (Additional): C03C-013/00

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2002 Thomson Derwent. All rights reserved.

---

© 2002 The Dialog Corporation

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE  
DU DÉVELOPPEMENT INDUSTRIEL  
ET SCIENTIFIQUE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

⑪ 1.589.410

## BREVET D'INVENTION

(21) N° du procès verbal de dépôt ..... 146.985 - Paris.  
(22) Date de dépôt ..... 4 avril 1968, à 14 h 35 mn.  
Date de l'arrêté de délivrance ..... 31 mars 1970.  
(46) Date de publication de l'abrégé descriptif au  
*Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle.*  
(51) Classification internationale ..... 8 mai 1970 (n° 19).  
C 03 c 13/00.

(54) Compositions à base de verre et plus particulièrement fibres textiles de verre.

(72) Invention : Ralph Lester Tiede et Fay Vanisle Tooley.

(71) Déposant : Société dite : OXENS CORNING FIBERGLAS CORPORATION, résidant aux  
États-Unis d'Amérique.

Mandataire : Cabinet Malémont.

(30) Priorité conventionnelle :

Err. 20. — 1971. Classif. internat. : C 03 c 13/00. — Erratum au brevet n° 1.589.410.

Le nom de la société étant erroné, il faut remplacer les lignes du titre par les suivantes :

Déposant : Société dite : OWENS CORNING FIBERGLAS CORPORATION, résidant aux  
États-Unis d'Amérique.

1589410

La présente invention a pour objet des compositions à base de verre, et plus particulièrement des fibres textiles de verre, renfermant de la silice et de l'alumine.

Les brevets américains 2.334.961 et 2.571.074 décrivent de telles compositions. Cependant, à l'exception du cas des verres très spéciaux, les recherches dans le domaine des compositions à base de verre ne font que commencer et la plupart des progrès déjà apportés concernent les domaines du traitement des fibres où des compositions d'encollage et d'apprentis ont été développées pour améliorer les produits textiles, les étoffes, les tissus industriels et décoratifs, de telle sorte que de nouvelles applications ont été données aux fibres de verre. Des études ont également été faites dans le domaine des creusets, filières, refroidisseurs à ailettes et des moyens pour contrôler l'atmosphère dans la zone d'étrage, mais des améliorations supplémentaires sont vivement recherchées et sont tout à fait nécessaires.

Le rapport liquide-viscosité des compositions à base de verre destinées à être converties en fibres à l'échelle commerciale constitue l'un des facteurs critiques pour les producteurs de fibres. Les exigences pour la production des fibres continues (films textiles) sont plus astreignantes que celles des fibres discontinues (laine de verre).

Les utilisations actuelles nécessitent une résistance aux températures élevées, une solidité supérieure, une résistance à l'abrasion accrue et une longévité chimique augmentée.

Une résistance aux acides supérieure à celle offerte par les fibres textiles commercialement disponibles dans le passé est maintenant nécessaire. Le besoin en constante augmentation de fibres fines demande une précision toujours croissante dans le contrôle de l'opération d'étrage, de la viscosité et de l'homogénéité du verre.

Le verre est, de préférence, formé à partir de ma-

téraux naturels dont le prix de revient est bas et dont la fusion produit peu de dégagement gazeux polluant l'atmosphère. Toutefois, la production à grande échelle par des installations industrielles a abouti à un risque de pollution de l'air et a même obligé à prendre des mesures législatives destinées à enrayer ce danger.

Il a même été affirmé que des fluorures et du  $B_2O_3$  sous forme de gaz et provenant des fabriques de verre pouvaient affecter la vie végétale autour de ces installations industrielles.

L'invention a pour objet de fournir des compositions améliorées, de haute résistance et de haut module, qui puissent être fabriquées à l'échelle commerciale sous forme de fibres convenant pour toutes les utilisations de ces fibres.

15 L'invention a également pour objet d'augmenter la longévité des fibres et particulièrement la longévité vis-à-vis des acides.

20 L'invention a aussi pour objet de fournir des compositions à base de verre améliorées exemptes de borates, fluorures et autres matériaux volatils ou condensables.

L'invention a encore pour objet de fournir des compositions à base de verre améliorées ayant une résistance et un module d'élasticité plus grands que ceux des fibres de verre commerciales connues.

25 L'invention a enfin pour objet de fournir des compositions à base de verre formées par simple combinaison de minéraux naturels et n'incluant aucun ingrédient rare ou coûteux.

Ces buts sont réalisés par les compositions selon  
30 l'invention qui renferment de 5 à 58% de silice, de 5 à 32 % d'alumine, le complément étant constitué par de la chaux ou de la magnésie ou de la chaux et de la magnésie et des impuretés accidentelles, la silice et l'alumine représentent au

1589410

3

total 70 à 88 % de la composition, tous les pourcentages étant exprimés en poids. Il faut noter que selon ces proportions, les taux de chaux et de magnésie ne peuvent être simultanément nuls, mais qu'il y a au moins 14 % de chaux et/ou 5 de magnésie seules ou combinées.

Ces compositions sont exemptes d'alcalins, de  $B_2O_3$  et de fluorures à l'exception de traces possibles qui n'ont pas été ajoutées à dossoin. Elles peuvent être mises sans difficulté sous forme de fibres par des procédés commerciaux.

Il est connu que les fibres de silice résistent bien aux températures élevées, mais sont difficiles à obtenir. La silice, l'alumine, la chaux et/ou la magnésie sont combinées dans les proportions indiquées pour donner des compositions ayant un rapport viscosité-température avantageux et un taux favorable de dévitrification pour la production de fibres continues.

Exemple 1

	SiO <sub>2</sub>	60 parties en poids
20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 - ..
	Ca O	12 - -
	Mg O	5 - -
	Liquidus	1318° C

Cette composition à base de verre a été fondue à 25 partir d'une charge et convertie en fibres par passage du verre à travers les nombreux orifices d'une filière à une température d'environ 1450° C. Ces fibres sont produites par des filières ayant environ 600 orifices chacune et le diamètre des fibres obtenues est de l'ordre de 20  $\mu$ . La résistance à 30 la tension des fibres vierges est en moyenne de  $42 \cdot 10^3$  kg/cm<sup>2</sup> et leur module d'élasticité environ de  $26,3 \cdot 10^4$  kg/cm<sup>2</sup> comme on l'a déterminé en mesurant l'élongation de la fibre chargée.

1589410

Exemple 2

	SiO <sub>2</sub>	60	parties en poids
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	-
	Ca O	20	-
5	Mg O	5	-

Les fibres ont été formées à partir de la composition décrite ci-dessus en faisant passer un courant de verre fondu à travers une filière maintenue à la température de 1275° C. Le liquidus de ce verre est 1232° C.

Exemple 3

	SiO <sub>2</sub>	55	parties en poids
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	-
	Ca O	25	-
15	Mg O	5	-

Cette composition a été mise sous forme de fibres en faisant passer la masse fondu à travers une filière maintenue à la température de 1345° C. Le liquidus de ce verre est 1240° C.

Exemple 4

20	SiO <sub>2</sub>	65	parties en poids
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	-
	Ca O	10	-
	Mg O	10	-

Le liquidus de ce verre est 1332° C. Les fibres ont été formées en faisant couler le verre fondu à travers une filière maintenue à la température de 1440° C.

Exemple 5

	SiO <sub>2</sub>	50	parties en poids
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	-
	Ca O	10	-
30	Mg O	10	-

Le liquidus est 1380° C. Les fibres de verre ont été formées à partir d'une masse fondu en faisant passer le verre à travers une filière formant ainsi des coulées de

1589410

5

verre fondu qui sont étirées en fibres de verre.

Exemple 6

	SiO <sub>2</sub>	50 parties en poids
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25 - -
5	CaO	10 - -
	MgO	5 - -

Le liquidus de cette composition est 1360° C. Les fibres de verre sont produites par passage du courants de verre à travers une filière à une température de 1440° C et 10 ces coulées sont ensuite étirées et transformées en fibres par enroulement sur une bobine.

Exemple 7

	SiO <sub>2</sub>	55 parties en poids
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 - -
15	CaO	5 - -
	MgO	20 - -

Le liquidus de cette composition vitreuse est de 1344° C. Les fibres sont produites par passage du verre fondu à travers une filière et les coulées de matériaux fondu sont 20 étirées en fibres.

Exemple 8

	SiO <sub>2</sub>	55 parties en poids
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30 - -
25	CaO	5 - -
	MgO	10 - -

Les fibres sont formées de la même façon qu'il est dit plus haut.

Exemple 9

	SiO <sub>2</sub>	55 parties en poids
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 - -
30	CaO	20 - -
	MgO	5 - -

Le liquidus de ce verre est 1349° C. Les fibres sont facilement obtenues par le procédé classique.

Exemple 1C

	SiO <sub>2</sub>	65 parties en poids
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - -
	CaO	20 - -
	"MgO	5 - -

Le liquidus de cette composition vitreuse est 1340° C. Les fibres sont produites par passage du verre à travers une filière et étirage de ces coulées en fibres.

Les fibres de verre sont produites à partir de compositions à base de verre conçues de telle façon qu'elles soient essentiellement exemptes d'alcalins, de fluorures, d'oxydes de bore et autres matériaux volatils et/ou condensables de ce genre. Ces impuretés peuvent être présentes à l'état de traces (fractions de pourcentage) mais elles ne sont pas ajoutées à l'essein bien qu'elles puissent être détectées par les techniques analytiques actuelles.

Les compositions décrites plus haut sont mises sous forme de fibres suivant la pratique classique actuelle comprenant la fusion des composants dans un four, le passage de cette matière fondue à travers des filières donnant la formation de multiples coulées de verre qui sont étirées en fibres individuelles. Deux cents fibres, huit cents fibres et jusqu'à mille fibres ou plus, sont étirées à partir d'une seule filière.

Ces fibres sont rassemblées en un brin qui est enroulé autour d'une bobine, telle qui décrite dans le brevet US 2.391.870 au nom de Mr Beach. Les fibres sont transformées en trins et les trins sont combinés pour former des fils suivant les procédés courants de torsion et de filage. Les fibres de l'Exemple 1 ont été testées de façon approfondie. Ces fibres sont supérieures aux fibres de verre courantes

1589410

(verre "E") comme le montre le Tableau 1 :

		Verre ordinaire	Exemple 1	% d'amélioration
5	Résistance à la tension kg/cm <sup>2</sup>	$361 \cdot 10^2$	$420 \cdot 10^2$	13 %
10	Modèle d'élasticité kg/cm <sup>2</sup>	$7350 \cdot 10^2$	$8680 \cdot 10^2$	18 %
15	Longévité chimique de la fibre (perce de poids) 7 jours à 90° C			
	eau	1,1	0,44	60 %
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 %	8,9	0,54	84 %
20	Résistance des éprouvettes à la flexion en kg/cm <sup>2</sup>			
	sec	$123,1 \cdot 10^2$	$127,3 \cdot 10^2$	3,4 %
	humide	$94,4 \cdot 10^2$	$105,4 \cdot 10^2$	11,7 %
	% de rétention	76,7	82,8	8,0 %

Pour établir la longévité chimique, les fibres de verre "E" et les fibres de l'Exemple 1 ont été soumise à une immersion de 7 jours à 90° C dans l'eau et dans l'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 50 % et la perte de poids a été mesurée. Les fibres de l'invention montrent respectivement une amélioration de 60% et 94 % par rapport au verre "E". La résistance des éprouvettes à la flexion a été étudiée en utilisant un test dérivé de celui employé pour les fibres de polyester renforcées et se présentant sous forme de mèche. Les fibres utilisées pour faire ces éprouvettes ont été encollées par une solution aqueuse renforçant de l'acétate de polyvinyle, du vinyltrichlorosilane et des lubrifiants.

Tes fibres de verre "F" sous forme de mèches et celles de l'Exemple 1 également sous forme de mèches sont regroupées en éprouvettes par encollage avec la solution décrite ci-dessus.

Une comparaison directe de la résistance à la

flexion est exposée dans le tableau 1. La résistance à la tension est améliorée de 13 %, le module d'élasticité de 18 % et la baisse de la résistance à la flexion des éprouvettes est réduite de 11,7 % quand celles-ci ont été plongées pendant 4 à 5 heures dans l'eau distillée bouillante.

Les améliorations des propriétés physiques permettent d'atteindre des résultats supérieurs lorsque les fibres sont utilisées pour renforcer les matières plastiques et lorsque elles sont utilisées dans les nombreuses autres applications auxquelles sont destinées ces fibres. Des utilisations variées peuvent leur être connues. Par exemple, les fibres sont utilisées pour fabriquer des filtres servant à retenir les solides entraînés par les masses d'air sortant des fours ou d'autres équipements industriels. Les fibres sont appropriées pour fabriquer ces filtres à fumées en raison de leur résistance aux températures élevées et à leur longévité améliorée.

Ces fibres sont spécialement adaptées pour renforcer les résines, les caoutchoucs ou d'autres matières destinées aux applications aérospatiales du fait de leur module accru, de leur résistance à la tension élevée et de leur résistance aux hautes températures. Ces fibres conviennent spécialement pour les réservoirs d'emmagasinage et les conduites en raison de leur longévité au contact des acides et de l'eau. Ces fibres peuvent être mélangées avec d'autres fibres de verre ou avec des fibres variées de polyamide, polycarbonate ou d'autres résines pour conférer à les propriétés uniques et particulières.

Les produits suivants sont parmi ceux obtenus à partir des fibres selon l'invention : retors, écouvillons, trins choppe, nattes, fils pour l'utilisation aérospatiale et décorative; fils pour la papeterie, fils enrobés, fils électriques et armatures pour panneaux. Des verres selon l'invention sont originaux car il est possible de les convertir en

1589410

fibres bien qu'ils soient proches du domaine des compositions de verre ayant un rapport viscosité-température défavorable pour la production de fibres continues. Elles sont originale car il est possible de les mettre sous forme de fibres à l'échelle commerciale alors que d'autres compositions à base de silice, alumine, chaux et magnésie ne peuvent être transformées aisément en fibres textiles continues suivant des méthodes commerciales. Ce verre peut être produit à partir de grès, d'argile, de calcaire si l'on désire la composition de l'Exemple 1. Il n'est pas besoin de  $B_2O_3$ . Pour cette raison, de tels verres sont économiques et possèdent des propriétés améliorées qui n'étaient pas atteintes par les compositions à base de verre antérieures utilisées dans les procédés de production de fibres continues.

Les brins et les fils ou les tissus produits à partir de ces fibres peuvent être nettoyés à chaud à des températures supérieures à celles utilisées couramment pour nettoyer les tissus de verre "E". La température critique de ces fibres est 110° C supérieure à celle des fibres de verre "E". La formation de boutre et de duvet est moindre pendant l'ourdissage de ces fils, avant le tissage ou au cours de la fabrication du papier. Les compositions sont spécialement adaptées pour la formation de fibres continues, mais elles peuvent naturellement être utilisées aussi pour produire des fibres textiles courtes.

Un fil continu est composé de multiples filaments continus et fins dont le nombre varie suivant les exigences particulières. Ces filaments continus sortent du four à une vitesse supérieure à 1200 mètres/minute. Les filaments d'une mèche ou d'un faisceau sont cirrégisés parallèlement et suivant les procédés courants ils sont retordus, filés et botinés. Les mèches sont filées par deux ou plus, puis tissées, donnant ainsi des étoffes et des rubans. La plupart des brins de filaments continus sont assimilés avec une composition convenable.

Par exemple, un apprêt amidon-huile à 2 % est appliqué sur les filaments pour améliorer les opérations de manufacture et de fabrication. D'autres emulsions sont appliquées en vue d'utilisations spéciales.

Il va de soi par ailleurs que le mode de réalisation de l'invention qui vient d'être décrit ne l'a été qu'à titre d'exemple non limitatif et que des modifications peuvent être apportées dans l'esprit et la portée de l'invention.

10

## RÉSUMÉ

1°) Compositions à base de verre et plus particulièrement de verres textiles de verre, renfermant de la silice et de l'alumine, caractérisées en ce qu'elles renferment de 50 à 65 % de silice, de 5 à 32 % d'alumine, le reste étant de la chaux, de la marnésie ou de la chaux et de la marnésie et des impuretés accidentielles, le total de silice et d'alumine allant de 70 à 86 %, tous les pourcentages étant exprimés en poids.

2°) Compositions à base de verre selon 1°, caractérisées en ce qu'elles renferment 40 % de silice, 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le reste étant des oxydes d'alcalino-terreaux obtenus à partir de la folémie, tous les pourcentages étant exprimés en poids.

3°) Compositions à base de verre selon 1°, caractérisées en ce qu'elles renferment 40 % de silice, 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12 %  $\text{CaO}$  et 5 %  $\text{MgO}$ .

4°) Compositions à base de verre selon 1°, caractérisées en ce qu'elles renferment 40 % de silice, 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20 %  $\text{CaO}$  et 5 %  $\text{MgO}$ .

5°) Compositions à base de verre selon 1°, caractérisées en ce qu'elles renferment 35 % de silice, 15 % d'alumine, 15 % de chaux et 5 % de marnésie.

6°) Compositions à base de verre selon 1°, caractérisées en ce qu'elles renferment 65 % de silice, 15 % d'alumine, 10 % de chaux et 10 % de marnésie.

1589410

11

7°) Compositions à base de verre selon %, caractérisées en ce qu'elles renferment 50 % de silice, 30 % d'alumine, 10 % de chaux et 10 % de magnésie.

8°) Compositions à base de verre selon %, caractérisées en ce qu'elles renferment 40 % de silice, 25 % d'alumine, 10 % de chaux et 10 % de magnésie.

9°) Compositions à base de verre selon %, caractérisées en ce qu'elles renferment 35 % de silice, 20 % d'alumine, 5 % de chaux et 20 % de magnésie.

10 10°) Compositions à base de verre selon %, caractérisées en ce qu'elles renferment 55 % de silice, 30 % d'alumine, 5 % de chaux et 10 % de magnésie.

11 11°) Compositions à base de verre selon %, caractérisées en ce qu'elles renferment 55 % de silice, 20 % d'alumine, 15 20 % de chaux et 5 % de magnésie.

12°) Compositions à base de verre selon %, caractérisées en ce qu'elles renferment 65 % de silice, 10 % d'alumine, 20 % de chaux et 5 % de magnésie.